

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
12. Februar 2004 (12.02.2004)

PCT

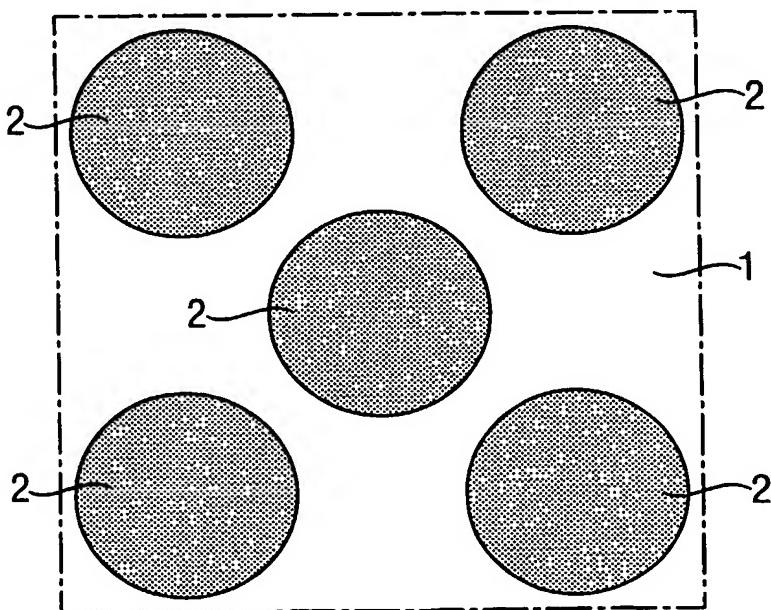
(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2004/013505 A1

- (51) Internationale Patentklassifikation⁷: F16C 33/24, 33/04, C04B 35/56, 35/565
- (21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2003/008177
- (22) Internationales Anmeldedatum:
24. Juli 2003 (24.07.2003)
- (25) Einreichungssprache: Deutsch
- (26) Veröffentlichungssprache: Deutsch
- (30) Angaben zur Priorität:
102 35 269.0 1. August 2002 (01.08.2002) DE
- (71) Anmelder (*für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US*): WACKER-CHEMIE GMBH [DE/DE]; Hanns-Seidel-Platz 4, 81737 München (DE).
- (72) Erfinder; und
- (75) Erfinder/Anmelder (*nur für US*): MESCHKE, Frank [DE/DE]; An der Rottach 13, 87474 Buchenberg (DE).
- (74) Anwälte: POTSEN, Holger usw.; Wacker-Chemie GmbH, Zentralbereich PML, Hanns-Seidel-Platz 4, 81737 München (DE).
- (81) Bestimmungsstaaten (*national*): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.
- (84) Bestimmungsstaaten (*regional*): ARIPO-Patent (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI-Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

[Fortsetzung auf der nächsten Seite]

(54) Title: MATERIAL COMPRISING A SURFACE CONSISTING OF A METAL CARBIDE-CARBON COMPOSITE AND A METHOD FOR PRODUCING THE SAME

(54) Bezeichnung: WERKSTOFF MIT EINER OBERFLÄCHE AUS EINEM METALLCARBID-KOHLENSTOFF-KOMPOSIT UND EIN VERFAHREN ZU SEINER HERSTELLUNG



(57) Abstract: The invention relates to a material comprising a surface consisting of a metal carbide-carbon composite. Said material is characterised in that geometrically defined areas of the metal carbide surface contain carbon bonded by a material union to a depth of between 0.01 and 1,000 µm.

(57) Zusammenfassung: Werkstoff mit einer Oberfläche aus einem Metallcarbid-Kohlenstoff-Komposit dadurch gekennzeichnet, dass die Metallcarbid-Oberfläche in geometrisch definierten Bereichen stoffschlüssig gebundenen Kohlenstoff bis in eine Tiefe von 0,01 bis 1000 µm enthält.



Veröffentlicht:

— mit internationalem Recherchenbericht

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("*Guidance Notes on Codes and Abbreviations*") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.

Werkstoff mit einer Oberfläche aus einem Metallcarbid-Kohlenstoff-Komposit und ein Verfahren zu seiner Herstellung

Die Erfindung betrifft einen Werkstoff mit einer Oberfläche aus einem Metallcarbid-Kohlenstoff-Komposit und ein Verfahren zu seiner Herstellung.

SiC-Werkstoffe als Vertreter für Metallcarbide sind aufgrund ihrer hohen Härte und der hierdurch bedingten Verschleißbeständigkeit, ihrer hohen thermischen Leitfähigkeit, der extrem guten Korrosionsbeständigkeit sowie der überragenden Steifigkeit hervorragend für den Einsatz als Lager und Dichtungen im chemischen Apparatebau geeignet (Bsp. Pumpenbau). Besonders verschleißbeständig sind auch Bauteile aus Titancarbid (TiC), Wolframcarbid (WC) und Borcarbid (B_4C). Diese Hartwerkstoffe werden in Reibsystemen oft gegen andere oder gleiche Hartwerkstoffe eingesetzt (hart/hart-Paarung). Ein hoher Reibwert bewirkt jedoch in ungeschmierten oder mangelgeschmierten Gleit- und Reibsystemen (wie Pumpenlager und -dichtungen) einen enormen Temperaturanstieg auf über 200°C binnen weniger Minuten verbunden mit erheblichem Verschleiß an den Gleitflächen und nachfolgend einer kompletten Zerstörung der Kontaktflächen. Eine dauerhafte Trockenlaufbeständigkeit ist also nicht gegeben.

Um in hart/hart-gepaarten Reibsystemen die Temperaturentwicklung im Trockenlauf und bei Mangelschmierung abzumildern, ist es heutiger Stand der Technik dem SiC einen Festschmierstoff, meist partikulärer Kohlenstoff in Form von Graphit, einzulagern. Werkstoffe dieser Art lassen sich entweder pulvermetallurgisch oder durch Reaktionsbinden herstellen. SiC/Graphit-Werkstoffe die mit einem graphithaltigen SiC-Ausgangspulver pulvermetallurgisch hergestellt wurden, sind in US 4525461, EP-A-850898 und in DE-A-10111225 beschrieben. Patent US 4525461 beschreibt grafithaltige SiC-Werkstoffe mit einem Grundmaterial aus feinkörnigem gesintertem SiC. Patente EP-A-850898 und in DE-A-10111225 beschreiben gesinterte SiC-Werkstoffe mit grobkörniger, bimodaler Gefügestruktur. Einen

Werkstoff dieser Sorte bietet die Wacker Chemie GmbH, Kempten, Deutschland, unter dem Namen EKasic® G Siliciumkarbid an.

Durch Silicium-Infiltration reaktionsgebundene Si-SiC Werkstoffe sind in der Literatur beschrieben (beispielsweise Handbook of Ceramic Hard Materials, Vol 2, Edt. Ralf Riedel Wiley-VCH(2000) S. 683-748) Der Siliciumgehalt beträgt typischerweise 10-15 Vol.-%, selten weniger als 5 Vol.-%. Diese Si-SiC Werkstoffe können zusätzlich bis zu 40 Vol.-% Graphit aufweisen. In allen genannten graphit-haltigen SiC-Werkstoffen ist der Graphit regellos, homogen im massiven SiC-Grundmaterial verteilt.

Die Trockenlaufbeständigkeit dieser SiC-Werkstoffe kann durch Steigerung des Graphitgehaltes verbessert werden. Verfahrenstechnisch ist jedoch eine Obergrenze des Graphitgehalts begingt. In gesintertem SiC (S-SiC) kann beispielsweise mehr als 15 Vol.-% nur unter erheblicher Einbuße in der Sinterdichte realisiert werden, was zu einer Einschränkung in der Funktionsstüchtigkeit von Gleitringdichtungen führt. Aufgrund dieser Limitierung kann den SiC-Werkstoffen in sogenannten hart/hart-Paarungen, bei denen der Werkstoff gegen sich selbst oder gegen andere Hartwerkstoffe in Reibung beansprucht wird, keine dauerhafte Trockenlauffähigkeit attestiert werden.

Eine Alternativlösung zur Einlagerung eines Festschmierstoffs in einen Gleitlagerwerkstoff beschreibt die PCT-Anmeldung WO 02/02956 A1 von SPS Bleistahl. Keramische Gleitlager bekommen nach maschineller Bearbeitung (Drehen, Fräsen und Bohren, z. B. im Grünzustand) einen Festschmierstoff (Graphit, Bornitrid) eingepresst. Nachfolgendes Sintern erlaubt ein Einschrumpfen der meist mehreren Millimeter großen und zylindrischen Festschmierstoffelemente. Diese sind kraftschlüssig, jedoch nicht stoffschlüssig gebunden. Nach diesem Verfahren sind keine Einlagerungen beliebiger Form oder Flächendeckung möglich, da in die SiC-Bauteile Leerräume gebohrt werden und diese mit Kernen aus Grafit o.ä. bestückt werden. Es eignet sich daher prinzipiell nur für runde Kerne. Die Ausrichtung der zylindrischen Kerne erfolgt bevorzugt senkrecht zur Gleitfläche. Die Flä-

chendeckung des Graphits in der Gleitfläche des hier offenbar-ten Werkstoffs ist begrenzt. Bei einem zu hohem Anteil an Ein-lagerungen müssen erhebliche Festigkeits- und Steifigkeitsein-büßen des Bauteils hingenommen werden. Zudem führt ein Aufhei-5 zen des Werkstoffs potenziell zu einer Lockerung der Kerne.

Stand der Technik ist es auch, die Gleitreibungspartner mit einer reibungsvermindernden Kohlenstoffschicht zu bedecken. Mit der chemischen Gasphasenabscheidung (CVD) lassen sich auf 10 die Oberfläche diamantartige Kohlenstoffschichten (DLC - Dia-mond-like Carbon), Diamantschichten oder Graphitschichten auf-bringen. Der Abstract zu JP04041590 offenbart die Herstellung eines SiC-Formkörpers mit Graphitschicht unter Verwendung des CVD-Verfahrens.

15 Ein anderes Verfahren für die Herstellung von SiC mit einer geschlossenen Graphitdeckschicht wird in der Patentanmeldung DE 10045339 A1 (EP 1188942 A1) beschrieben. Bei diesem "Hoch-temperaturverfahren" wird die thermische Zersetzung von SiC in 20 Kohlenstoff und verdampfende Si-Phasen bei Temperaturen um 2000°C im Vakuum ausgenutzt. Die Oberfläche des SiC's wird da-bei nicht mit einer geschlossenen Kohlenstoffschicht bedeckt, son-dern in eine solche umgewandelt. Die entstandene Schicht liegt dabei (teil-)kristallin mit hohem Graphitanteil vor.

25 Ein anderes Verfahren zur Herstellung von SiC mit geschlosse-nen Graphitdeckschichten basiert auf dem sogenannten Chlorgas-Verfahren. Dabei wird ausgenutzt, dass Siliciumcarbid mit Hil-fre eines Halogen-haltigen Gases, wie beispielsweise Chlor, bei 30 Temperaturen oberhalb 800°C in Siliziumphasen (Siliziumtetra-chlorid) und Kohlenstoff zersetzt werden kann. Diese Reaktion ist seit 1914 bekannt und wird in Standardwerken der Material-wissenschaft erwähnt. (Encyclopedia of Advanced Materials, Pergamon Press, page 2455-2461, 1994). In der Literatur wird 35 beschrieben, dass je nach Konzentration des Halogen-haltigen Gases, der Temperatur und Zeit des Prozesses der resultierende Kohlenstoff als Diamant, diamant-ähnlicher Kohlenstoff, Gra-phit oder amorphen Kohlenstoff auf der Oberfläche von Metall-carbiden, insbesondere SiC, verbleibt (Y. G. Gogotsi, I. Jeon

- and M.J.McNallan, Carbon coatings on silicon carbide by reaction with chlorine-containing gases, J.Mater. Chem. 1997, 7(9), p. 1841-1848 und WO 01/16054 vom 1.9.1999). Als geeignete Rahmenbedingungen wird die Auslagerung in einem mit 2% - 5 3,5 Gew.-% Chlor angereichertem Gas bei Temperaturen von 800°C - 1200°C und Drücken von 0 - 100 Atmosphären genannt. Ähnlich wie in DE 10045339 A1 (EP 1188942 A1) verbleibt der Kohlenstoff als eine geschlossene Deckschicht auf dem SiC.
- 10 Bedingt durch ihr Haftvermögen, ihren begrenzten Schichtdicken und der limitierten Temperaturstabilität weisen geschlossenen Diamant- und DLC- Deckschichten im Trockenlauf nur eine begrenzte Lebensdauer auf, meist im Bereich weniger Minuten bis zu einigen Stunden. Die geschlossenen Graphitdeckschichten 15 weisen zwar Vorteile hinsichtlich Temperaturbeständigkeit und Reibverluste auf, verschleißt aber aufgrund einer geringen Härte entsprechend schnell.
- Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist es, einen Werkstoff zur 20 Verfüzung zu stellen, der einer tribologischen Belastung besser standhält als ein bekannter SiC-basierter oder B₄C-basierter Werkstoff oder als ein Werkstoff mit einer reibungsvermindernden, geschlossenen Deckschicht.
- 25 Die Aufgabe wird gelöst durch einen Werkstoff mit einer Oberfläche aus einem Metallcarbid-Kohlenstoff-Komposit dadurch gekennzeichnet, dass die Metallcarbid-Oberfläche in geometrisch definierten Bereichen stoffschlüssig gebundenen Kohlenstoff bis in eine Tiefe von 0,01 bis 1000 µm enthält.
- 30 In das Metallcarbid können eine oder mehrere amorphe und/oder kristalline Phasen eingelagert sein. Bei der amorphen und/oder kristallinen Phase handelt es sich beispielsweise um Graphit, Silizium oder Yttrium-Aluminium-Granat, Kobald. Solche Werkstoffe, aber ohne die erfindungsgemäß vorhandene Schicht aus 35 Kohlenstoff an der Oberfläche in definierten Bereichen bis in eine Tiefe von 0,01 bis 1000 µm sind Stand der Technik (Reaktionsgebundenes SiSiC, flüssigphasengesintertes SiC, Wolframcarbid oder Borcarbid). Bevorzugterweise ist die mit einer

Schicht aus Kohlenstoff versehene Oberfläche des Werkstoffs plan.

Bei dem Metallcarbid handelt es sich bevorzugt um SiC. . Es
5 handelt es sich vorzugsweise um einen SiC-Sinterkörper oder einen Körper aus reaktionsgebundenem Si-SiC oder um eine SiC-Deckschicht auf einem beliebigen Substrat.

Besonders bevorzugt ist ein SiC-Sinterkörper mit 0- 15 Vol.-%
10 Porosität.

Der SiC-Sinterkörper besteht vorzugsweise aus gesintertem SiC (einschließlich rekristallisiertem SiC) mit 0-30 Gew.-% einer oder mehreren Fremdphasen. Als Fremdphase sind beispielsweise
15 Graphit, Silicium und Yttrium-Aluminium-Granat erlaubt. Der Gehalt an Fremdphasen sollte so gering wie möglich sein. Besonders bevorzugt sind SiC-Sinterkörper mit einem Fremdphasenanteil < 5 Gew.-%.

20 Der SiC-Sinterkörper besteht insbesondere besonders bevorzugt aus gesintertem SiC.

Das gesinterte SiC enthält bis zu 5 Gew.-% Bor und/oder Aluminium und weist 0-25 Gew.-% freien, partikulären Kohlenstoff auf. Das gesinterte SiC hat bevorzugter Weise eine grobkörnige, bimodale Gefügestruktur mit einer Korngröße zwischen 1 µm und 1500 µm.

Die erfindungsgemäß in definierten Teilbereichen der Oberfläche bis in eine Tiefe von 0,01 bis 1000 µm vorhandene Kohlenstoffschicht ist stoffschlüssig mit dem SiC verbunden und haf tet damit besonders gut. Bei dem Kohlenstoff handelt es sich vorzugsweise um amorphen Kohlenstoff, teilkristallinen Kohlenstoff, Graphit, diamantartigen Kohlenstoff, Diamant oder Gemische daraus. Bevorzugt handelt es sich um einen graphithaltigen Kohlenstoff. Besonders bevorzugt handelt es sich um Graphit. Der Kohlenstoff ist ein Produkt aus einem Ätzverfahren mit Chlorgas oder einem Hochtemperaturzersetzungsverfahren. Der Kohlenstoff daher kann komplett amorph oder auch

vollständig auskristallisiert vorliegen. Er kann aber auch aus einem Gemisch aus amorphen oder kristallinen Phasen bestehen. Dies ist im Sinne der vorliegenden Erfindung unter „teilkristallin“ zu verstehen.

5 Die erfindungsgemäß vorhandenen Kohlenstoff-Teilbereiche der Oberfläche haben eine beliebige aber jeweils erwünschte, vordefinierte Gestalt. Beispiele für die Form der Teilbereiche sind Kreisflächen oder nicht-runde Formen wie Streifen, Sicheln, oder ähnliches. Fig. 1 und 2 zeigen exemplarisch einige 10 Beispiele für Kohlenstoff-Teilbereiche auf einer Metallcarbid-Oberfläche. Die Flächenanteile der Kohlenstoffeinlagerungen mit vordefinierter Gestalt beträgt in tribologisch hoch belasteten Oberflächenbereichen 0,1 - 99 Flächenprozent, bevorzugt 5 - 95%, besonders bevorzugt 15 - 90 %, insbesondere bevorzugt 15 - 80 %.

Vorzugsweise beträgt die Dicke der Kohlenstoffelemente 0,01 - 20 50 µm.

25 Die geometrische Form der Graphiteinlagerungen wird idealer Weise so gewählt, dass eine besonders effiziente Schmierung in der Gleitfläche gegeben ist.

30 Das zwischen den Kohlenstoffeinlagerungen an der Oberfläche verbleibende SiC stellt bei Reibkontakt mit einem Hartwerkstoff abrasiv schwer zu entfernende Traganteile dar, womit das Abtragsverhalten des erfindungsgemäßen Werkstoffs im Vergleich zu dem einer geschlossenen Graphitdeckschicht erheblich verbessert wird.

35 Beispiele für Anwendungen der erfindungsgemäßen Werkstoffe sind hart/hart-gepaarte Gleitlager und -Gleittringdichtungen die lokal an den Stellen der Oberfläche, an denen die tribologische Belastung am höchsten ist, derart konzentriert mit einer Graphitschicht versehen sind, dass auch unter extremster Flüssigkeitsmangelschmierung oder im Trockenlauf eine Feststoffschmierung gewährleistet ist und eine Schädigung infolge eines Temperaturanstiegs ausbleibt.

Die hier am Beispiel eines SiC-Sinterkörpers/einer SiC-Oberfläche getroffenen Aussagen gelten analog für andere Metallcarbid-Sinterkörper/Metallcarbid-Oberflächen beispielsweise aus B₄C oder TiC oder WC.

Die Erfindung betrifft ferner ein Verfahren zur Herstellung eines Formkörpers dadurch gekennzeichnet, dass ein Werkstück mit einer Metallcarbid-Oberfläche in Anwesenheit eines Reaktionsgases, eines Schutzgases oder in einem Vakuum mittels einer Strahlungsquelle in einem definierten Bereich seiner Oberfläche derart erhitzt wird, dass es in diesem Bereich zu einer lokalen Umwandlung des Metallcarbids in Kohlenstoff kommt.

Bei dem Metallcarbid handelt es sich bevorzugt um SiC. Die im Folgenden für SiC dargelegten Ausführungen gelten analog für andere Metallcarbide.

Das erfindungsgemäße Verfahren ermöglicht eine hohe Flexibilität bezüglich der Gestaltung von Graphitflächen und deren Verteilung in einer SiC-Oberfläche. So können durch das erfindungsgemäße Verfahren SiC-basierte Gleitlager und -Gleittringdichtungen lokal an den Stellen, an denen die tribologische Belastung am höchsten ist, derart konzentriert mit Graphit versehen werden, dass stets eine ausreichende Feststoffschiere - auch unter extremster Flüssigkeitsmangelschmierung oder im Trockenlauf- gewährleistet ist und eine Schädigung infolge eines überhöhten Temperaturanstiegs ausbleibt.

Als Ausgangsmaterial für das erfindungsgemäße Verfahren ist jedes beliebige Metallcarbid, vorzugsweise jeder beliebige SiC Werkstoff geeignet. Ebenso geeignet sind Materialien die eine Metallcarbid-Deckschicht auf einem beliebigen Substrat tragen..

35

In einer Verfahrensvariante wird das Metallcarbid-Material mit Hilfe einer Strahlungsquelle lokal bestrahlt und so in den vordefinierten Bereichen auf 600-1500°C erhitzt und die Metallcarbid-Oberfläche dabei einem Reaktionsgas ausgesetzt, wo-

bei das Reaktionsgas derart beschaffen ist, dass es in dem vorgegebenen Temperaturbereich das Metall des Metalcarbids herauszulösen vermag und Kohlenstoff zurücklässt.

- 5 Das mit der Strahlquelle bestrahlte Metallcarbid-Material kann selbst bereits vorerhitzt sein. Der durch die Bestrahlung erzeugte Kohlenstoff liegt in Form von amorphem oder teilkristallinem Kohlenstoff, Grafit, Diamant oder einer anderen Modifikation oder eines Gemisches dieser Varianten vor.

10 Als Reaktionsgas wird vorzugsweise ein mit einem Halogen oder Halogengemisch (Fluor, Chlor, Brom, Jod oder Gemische daraus) versetztes Trägergas verwendet. Als Halogen wird Chlor bevorzugt. Als ein inertes Trägergas wird vorzugsweise Argon, Helium, 15 Krypton oder Stickstoff, besonders bevorzugt Argon verwendet. Alternativ kann auch HCl verwendet werden.

Um die Bildung bestimmter Kohlenstoffmodifikationen zu stimulieren, kann dem Reaktionsgas als Additiv zusätzlich Wasserstoff in Mengen von 0,1 bis zu 99 Gew.-%, bevorzugt 0,1 bis 20 10 gew.-% zugegeben werden.

Alternativ kann die mit einer Strahlquelle bestrahlte Oberfläche auch einem Vakuum oder Schutzgas, bevorzugt mit einem Gasdruck kleiner als 100 mbar, besonders bevorzugt kleiner 10^{-3} mbar, ausgesetzt werden, wobei die lokale Temperatur dann mit Hilfe der Strahlungsquelle lokal auf mehr als 1500°C und weniger als 2200°C erhitzt wird. In diesem Falle zerstört sich Metallcarbid ohne Beteiligung fremder Elemente in Metall und 30 Kohlenstoff. Bei dem Schutzgas handelt es sich vorzugsweise um Argon oder Stickstoff.

Als Strahlquelle können beispielsweise ein Laser, eine Mikrowelle oder ein Elektronenstrahl dienen. Bei Verwendung des Reationsgases wird vorzugsweise ein Laser verwendet. Idealerweise ist an den Laser eine Scanneroptik angeschlossen. Die Scanneroptik dient zur besonders schnellen Führung des Laserstrahls. Als Laser werden Neodym-YAG-Laser oder CO₂-Laser bevorzugt. Besonders bevorzugt wird ein Neodym-YAG-Laser einge-

setzt. Bei Verwendung des Vakuums eignet sich insbesondere ein Elektronenstrahl zur lokalen Erwärmung und Umwandlung.

Die Verfahrensparameter für den Laser, insbesondere Lampenstrom, Pulslänge, Pulspause, Fokuslänge, und Bestrahlungszeit können über einen weiten Bereich variiert werden. Ein möglicher Parametersatz besteht beispielsweise in 540 mA Lampenstrom, 0.32 ms Pulslänge, 18.4 ms Pulspause, 150 mm Fokuslage und 20 s Bestrahlungsdauer.

Die lokale Bestrahlung mit einem Laser, insbesondere unter Verwendung einer Scanneroptik ermöglicht es, beliebige Bereiche einer Metallcarbid-Oberfläche in Kohlenstoff umzuwandeln. Der Geometrie und dem Flächengehalt sind dabei keine Grenzen gesetzt.

Neben dünnwandigen Metallcarbid-Bauteilen können auch Metallcarbid-Deckschichten auf einem Substrat mit dem erfindungsgemäßem Verfahren lokal in beliebiger Form und zu beliebigen Volumenanteilen komplett in Kohlenstoff umgewandelt werden.

Das erfindungsgemäße Verfahren erlaubt die Herstellung tribologisch hoch belastbarer und zudem dauerhaft trockenlauffähiger Metallcarbid-Kohlenstoff-Komposit-Werkstoffoberflächen, beispielsweise für Gleitlager und hart/hart-gepaarte Gleitringdichtungen. Bauteile aus diesem Werkstoff werden auch den Anforderungen nach hoher Bauteilsteifigkeit, -festigkeit und Temperaturstabilität gerecht. Als Anwendungen ergeben sich tribologische beanspruchte Reibsysteme aller Art, insbesondere trockenlaufende Gleitlager, trockenlaufende Gleittringdichtung, trockenlaufende Kolbenpumpe, Kompressoren und Ventillagerungen.

Die Figuren 1a und 1b zeigen schematisch zwei komplementäre Beispiele eines erfindungsgemäßen Metallcarbid-Kohlenstoff-Komposit mit 50% Flächendeckung an Kohlenstoffsicht. Mit 1 ist die Metallcarbid-Oberfläche gekennzeichnet, mit 2 die Kohlenstoff-Einlagerungen.

Die Figuren 2a, 2b, 2c und 2d zeigen schematisch Beispiele von Metallcarbid-Kohlenstoff-Komposit Oberflächen mit strukturierteren Kohlenstoff-(Graphit-) Einlagerungen.

- 5 Fig. 3 zeigt schematisch das erfindungsgemäße Herstellungsverfahren für die lokale Umwandlung von Metallcarbid in Kohlenstoff. In einer Kammer (3) mit einem Reaktionsgas (4) und einem Glasfenster (5) ist ein gegebenenfalls vorerhitztes Werkstück (6) mit einer Metallcarbid-Oberfläche (7) ausgelagert.
- 10 Mit einem Laser (8) wird die Oberfläche (7) lokal erhitzt und eine Umwandlung in Kohlenstoff (9) stimuliert.

Die Kohlenstoff-Bestandteile sind elektrisch leitfähig und können damit bei geeigneter Strukturierung neben der Verbesserung der Schmierbedingung auch Sekundäraufgaben übernehmen. Darunter ist beispielsweise das Ableiten elektrischer Potentiale zu verstehen oder die Verwendung als Heizelement.

Die folgenden Beispiele dienen der weiteren Erläuterung der
20 Erfindung.

Beispiel 1: Ein Axiallager aus feinkörnig gesintertem S-SiC (EKasic® F Siliciumkarbid), käuflich erhältlich bei Wacker Chemie GmbH, München, Deutschland, wird in einer Reaktionskammer einem Gas aus Ar/2% Chlor ausgesetzt. Die Stirnseite der Buchse (Durchmesser außen 32 mm, Durchmesser innen 18 mm) wird mit einem Nd-YAG-Laser (1,06 µm Wellenlänge) lokal auf 800°C erhitzt. Der Strahl wird so geführt, dass Kreisflächen aus Graphit-haltigem Kohlenstoff mit einem Durchmesser von 500 µm gleichmäßig verteilt in der Oberfläche der axialen Belastungsfläche entstehen. Der Flächenanteil des Graphits liegt bei 75%. Die Dicke der Kohlenstoffeinlagerungen beträgt 5 µm.

Beispiel 2: Eine Gleitlager-Wellenschutzhülse aus grobkörnig gesintertem S-SiC (EKasic® C Siliciumkarbid), käuflich erhältlich bei Wacker Chemie GmbH, Kempten, Deutschland, wird in einer Reaktionskammer auf eine rotierende Welle gelagert und mit einem Gas aus Ar/2% Chlor überströmt. Ein Nd-YAG-Laser (1,06 µm Wellenlänge) erhitzt das Bauteil lokal auf 1000°C und indu-

ziert dort eine Umwandlung in Graphit-reichen Kohlenstoff. Der Laser und das Gleitlager werden so geführt, dass eine wendelförmige Spur aus Graphit-haltigem Kohlenstoff mit einer Breite von 2 mm in der zylindrischen äußeren Oberfläche der SiC-
5 Wellenschutzhülse entsteht. Die Dicke der Kohlenstoffeinlage-
rung beträgt 5 µm.

Beispiel 3: Ein Gleitring aus feinkörnig gesintertem S-SiC (E-Kasic® F Siliciumkarbid, Wacker Chemie GmbH, München, Durchmesser innen 44 mm, Wandstärke 4 mm) wird mit einer zweiten Laserquelle in der Reaktionskammer auf 400°C vorgeheizt. Die Probe wird mit einem Reaktionsgas bestehend aus Argon mit 2% Chlor/ 2% H₂ überströmt. Der Nd-YAG (1,06 µm)-Primärlaser erhitzt die Gleitfläche lokal auf 900°C. Dieser Primärlaser wird so geführt, dass Dreiecksflächen am Innenrand entstehen. Orientierung und Abstand der Dreiecke ist so gewählt, dass am Innenrand die Flächenbelegung mit graphit-haltigem Kohlenstoff 80% beträgt. Die Einlagerungen reichen bis in eine Tiefe von 10 µm.
20

Beispiel 4: Ein Gleitring einer Abmessung wie in Beispiel 3 aus grobkörnig gesintertem S-SiC mit partikulären Graphiteinlagerungen (erhältlich unter der Bezeichnung EKasic® G Siliciumkarbid, bei Wacker Chemie GmbH, München, Deutschland) wurde,
25 wie in Bsp. 3 beschrieben, behandelt. Durch die zusätzlichen Graphitpartikel im Grundwerkstoff steigt der Kohlenstoff-Gehalt in der SiC-Oberfläche nahe des Innenrandes des Gleitrings auf über 80 % an. Die Graphitpartikel des Grundwerkstoffs sind in die entstandene Graphiteinlagerungen eingebettet.
30

Beispiel 5: Ein feinkörniger Gasdichtungsring aus Flüssigphasen-gesintertem SiC mit Yttrium-Aluminium-Granat als kristalline Sekundärphase (EKasic® T Siliciumkarbid), Durchmesser innen 200 mm, Wandstärke 30 mm wird in der Reaktionskammer einem strömenden Gasgemisch aus Argon mit 2% Chlor/ 2% H₂ ausgesetzt. Ein Nd-YAG-Primärlaser erhitzt die Gleitfläche lokal auf 1000°C. Der Primärlaser wird so geführt, dass Linien einer Breite von 50 µm vom Außenrand radial nach innen verlaufen.

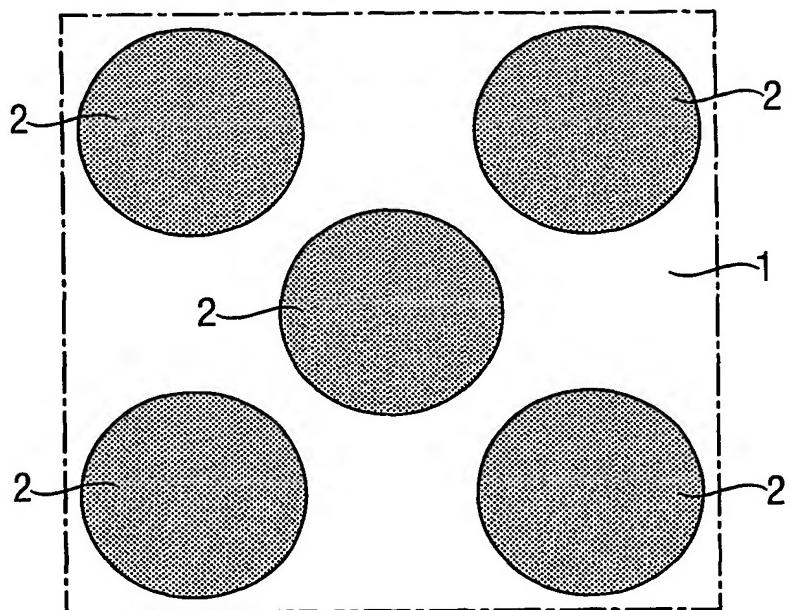
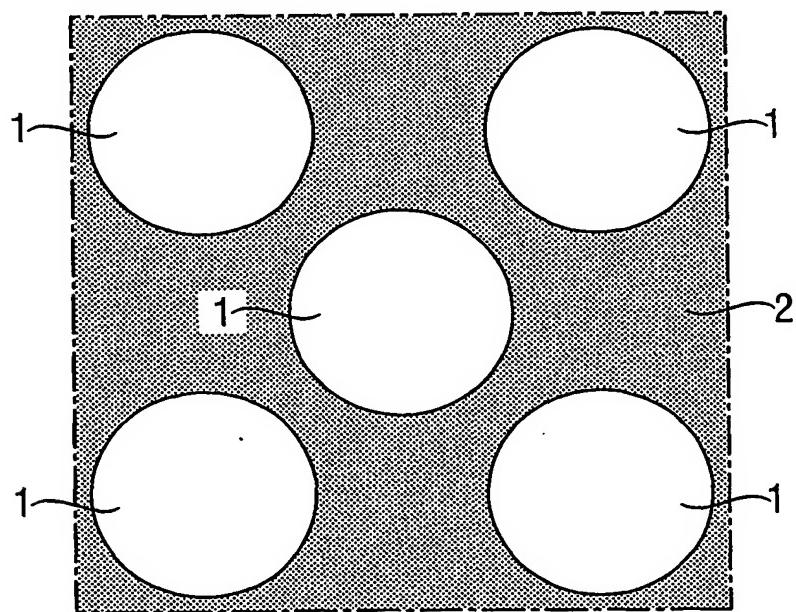
- Beispiel 6: Ein Gleitring aus feinkörnig gesintertem S-SiC (E-Kasic® F Siliciumkarbid, Wacker Chemie GmbH, München) gemäß Beispiel 3 wird mit einer zweiten Laserquelle in der Reaktionskammer auf 700°C vorgeheizt. Die Probe wird mit einem Reaktionsgas bestehend aus Argon mit 3% Chlor überströmt. Ein Diode-laser (808 nm)-Primärlaser erhitzt die Gleitfläche lokal auf 1300°C. Dieser Primärlaser wird so geführt, dass Sicheln aus graphit-haltigem Kohlenstoff entstehen deren Flächenbelegung 60% übersteigt. Die Orientierung der Sicheln ist in Bezug auf Drehsinn so gewählt, dass der Festschmierstoff effektiv in die Bereiche der Mangelschmierung getragen werden. Die Einlagerungen reichen bis in eine Tiefe von 10 µm.
- 15 Beispiel 7: Eine Axiallagerplatte aus grobkörnig gesintertem S-SiC (EKasic® C Siliciumkarbid, Wacker Chemie GmbH, München, Durchmesser außen 65 mm, innen 45 mm) wird mit einem defokussierten 30 kV Elektronenstrahl in einer Reaktionskammer mit einem Vakuum niedriger als 1×10^{-4} mbar auf 1500°C vorgeheizt. 20 Mit einem fokussierten Elektronenstrahl werden gleichzeitig bei einer lokalen Temperatur von 1950°C scheibenförmige Kohlenstoffeinlagerungen als Festschmierstoffpolster in regelmäßigen Punktemuster eingebracht. Orientierung und Abstand der Schmierpolster ist so gewählt, dass die Flächenbelegung 70% beträgt. Die Einlagerungen reichen bis in eine Tiefe von 200 25 µm.

Patentansprüche

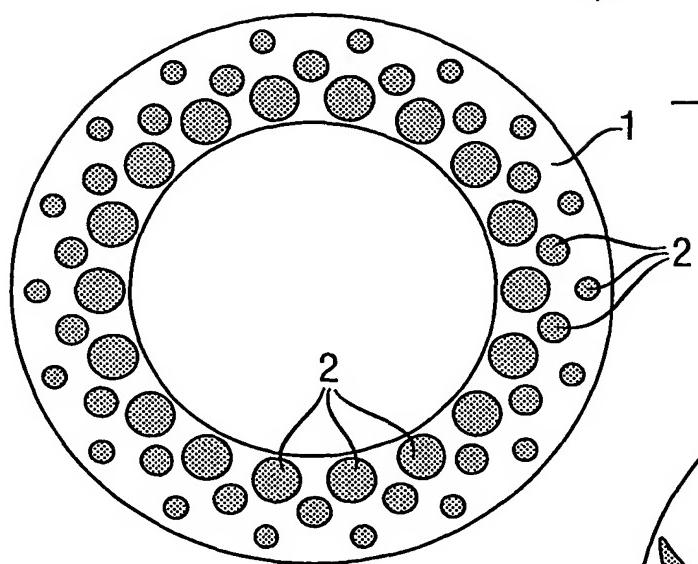
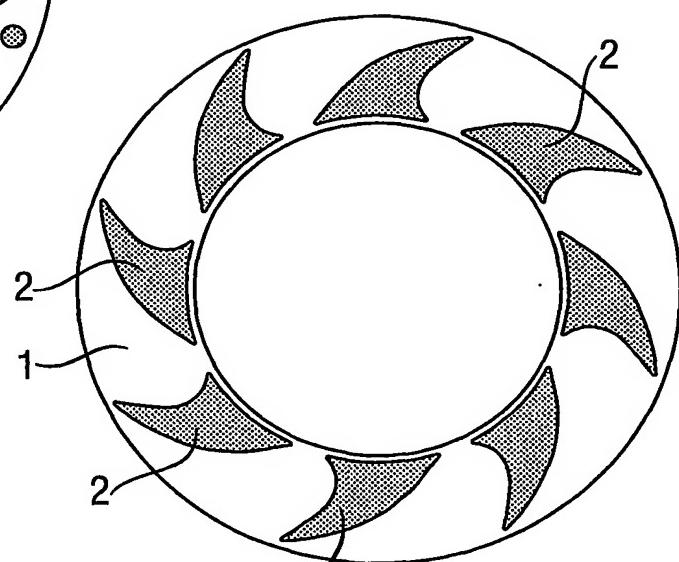
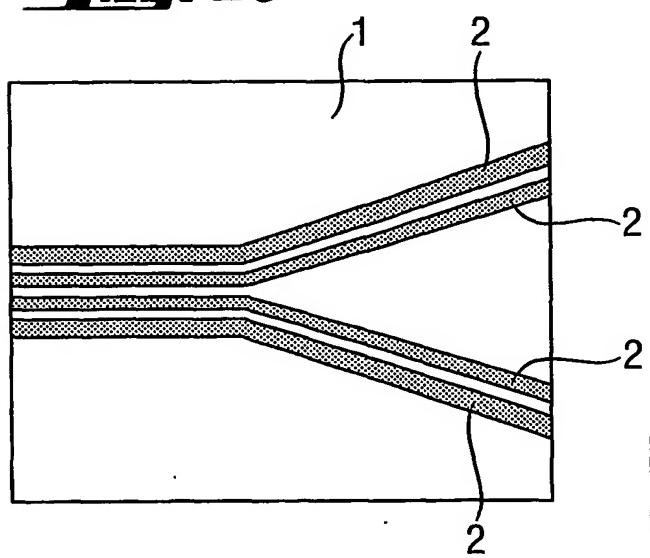
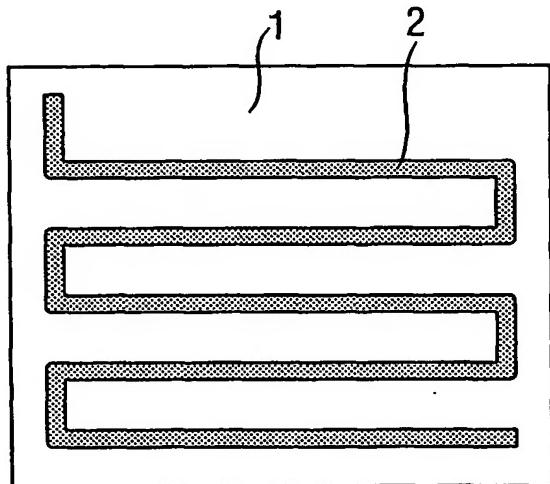
1. Werkstoff mit einer Oberfläche aus einem Metallcarbid-Kohlenstoff-Komposit dadurch gekennzeichnet, dass eine Metallcarbid-Oberfläche in geometrisch definierten Bereichen stoffschlüssig gebundenen Kohlenstoff bis in eine Tiefe von 0,01 bis 1000 µm enthält.
2. Werkstoff gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass das Metallcarbid SiC ist.
3. Werkstoff gemäß Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, dass es sich bei dem SiC um einen SiC-Sinterkörper oder um reaktionsgebundenes Siliziumcarbid oder um eine SiC-Deckschicht auf einem beliebigen Substrat handelt.
4. Werkstoff gemäß einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass die Oberfläche zu 0,1 - 99, bevorzugt zu 5 - 95, besonders bevorzugt zu 15 - 90, insbesondere bevorzugt zu 25 - 80 Flächenprozent aus Kohlenstoff besteht.
5. Werkstoff gemäß Anspruch 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass es sich bei dem Kohlenstoff um amorphen Kohlenstoff, kristallinen Kohlenstoff, Graphit, Diamant oder einer Mischung aus diesen handelt.
6. Werkstoff gemäß einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass die Dicke der Kohlenstoffsicht 0,01 - 50 µm beträgt.
7. Verfahren zur Herstellung eines Formkörpers, dadurch gekennzeichnet, dass ein Werkstoff mit einer Metallcarbid-Oberfläche in Anwesenheit eines Reaktionsgases, eines Schutzgases oder in einem Vakuum mittels einer Strahlungsquelle in einem definierten Bereich seiner Oberfläche derart erhitzt wird, dass es in diesem Bereich zu einer lokalen Umwandlung des Metallcarbids in Kohlenstoff kommt.

8. Verfahren nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, dass das Metallcarbid mit Hilfe einer Strahlungsquelle lokal bestrahlt und dabei auf 600-1500°C erhitzt wird und die Metallcarbid-Oberfläche dabei einem Reaktionsgas ausgesetzt wird, wobei das Reaktionsgas derart beschaffen ist, dass es in dem vorgegebenen Temperaturbereich das Metall des Metallcarbids herauszulösen vermag und Kohlenstoff zurücklässt.
- 10 9. Verfahren nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, dass als Reaktionsgas ein mit einem Halogen versetztes Trägergas verwendet wird.
- 15 10. Verfahren nach Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, dass als Halogen Chlor und als Trägergas Argon verwendet wird.
- 20 11. Verfahren nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, dass die mit einer Strahlungsquelle bestrahlte Oberfläche lokal auf mehr als 1500°C und weniger als 2200°C erhitzt wird und einem Vakuum oder Schutzgas ausgesetzt wird, wobei sich Metallcarbid ohne Beteiligung fremder Elemente in Metall und Kohlenstoff zersetzt.
- 25 12. Verfahren nach einem der Ansprüche 7 bis 11, dadurch gekennzeichnet, dass als Strahlungsquelle ein Laser, eine Mikrowelle oder ein Elektronenstrahl verwendet wird.

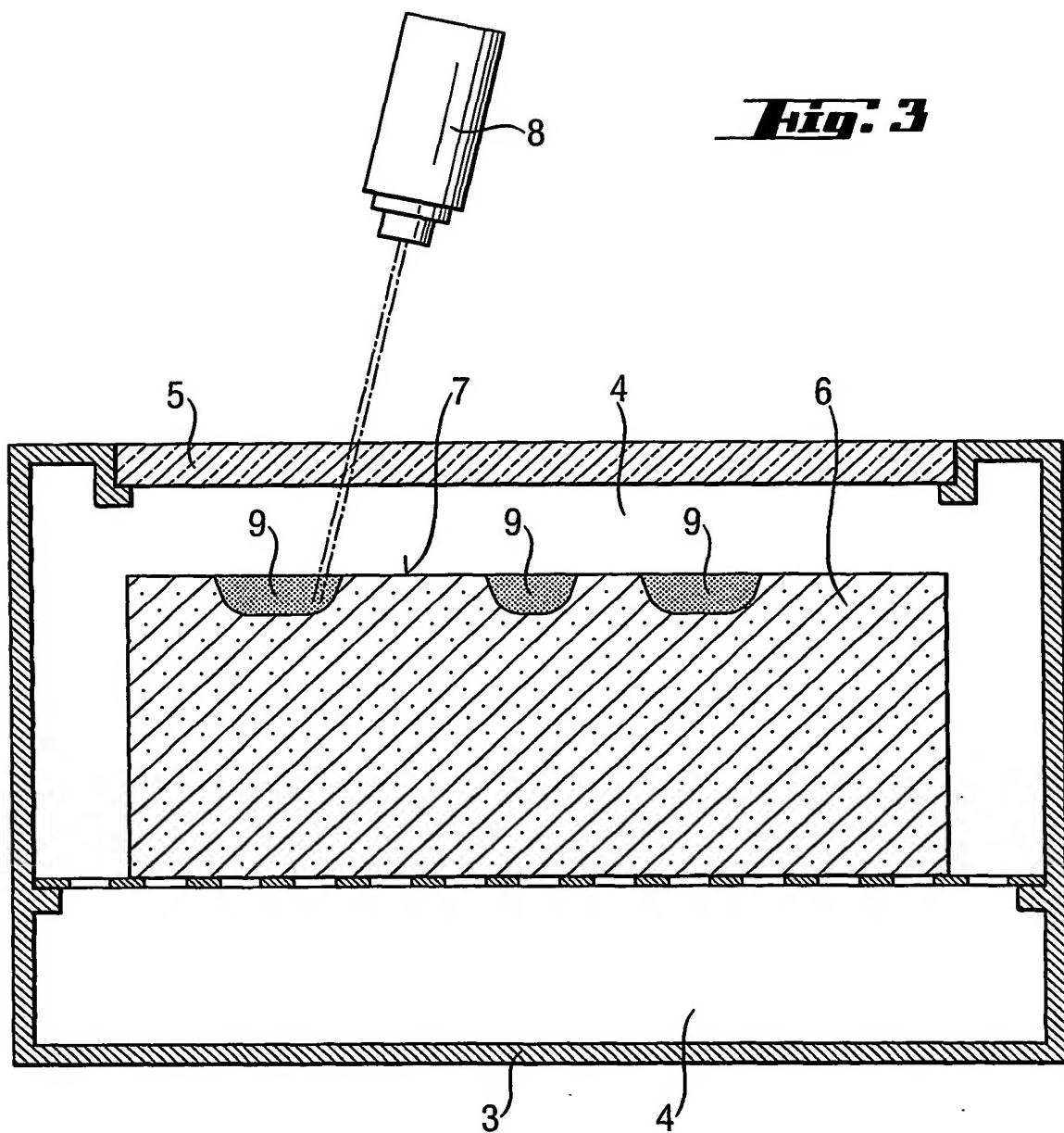
1 / 3

Fig. 1a***Fig. 1b***

2 / 3

***Fig. 2a******Fig. 2c******Fig. 2b******Fig. 2d***

3 / 3

***Fig. 3***

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/EP 03/08177A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 7 F16C33/24 F16C33/04 C04B35/56 C04B35/565

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
IPC 7 F16C C04B

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ, INSPEC, COMPENDEX, CHEM ABS Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	QUICK, NATHANIEL R.: "Laser Synthesis of Conductive Phases in Silicon Carbide Thin Film and Bulk Substrates" PROCEEDINGS OF THE INTERNATIONAL CONFERENCE ON LASERS, vol. D, 1994, pages 696-702, XP001155543 ganzes Dokument, insbesondere "experimental procedures" und Abbildung 2 -/-	1-12

 Further documents are listed in the continuation of box C. Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents :

- *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- *E* earlier document but published on or after the International filing date
- *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- *T* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- *X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- *Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- *&* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

14 October 2003

Date of mailing of the international search report

05/11/2003

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl.
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Munro, B

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/EP 03/08177

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	QUICK, NATHANIEL R. : "Laser synthesis of conductive phases in silicon carbide and aluminum nitride" NOVEL TECHNIQUES IN SYNTHESIS AND PROCESSING OF ADVANCED MATERIALS, PROCEEDINGS OF A SYMPOSIUM , 1995, pages 419-432, XP009018887 ganzes Dokument, insbesondere "experimental procedures" und Abbildungen 2, 3 und 7 ----	1-12
X	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 012, no. 272 (M-724), 28 July 1988 (1988-07-28) -& JP 63 053316 A (IBIDEN CO LTD), 7 March 1988 (1988-03-07) abstract; figures ----	1-6
X	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 009, no. 077 (M-369), 6 April 1985 (1985-04-06) -& JP 59 208219 A (TOUSHIBA ENGINEERING KK), 26 November 1984 (1984-11-26) abstract; figure 1 ----	1-6
X	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 012, no. 179 (M-701), 26 May 1988 (1988-05-26) -& JP 62 288721 A (BROTHER IND LTD), 15 December 1987 (1987-12-15) abstract; figures ----	1-6
Y	WO 01 16054 A (UNIV ILLINOIS) 8 March 2001 (2001-03-08) cited in the application page 45, line 9 - line 23 ----	1-6
Y	WO 02 02956 A (BLEISTAHL PROD GMBH & CO KG ;DALAL KIRIT (DE); SPANG WALTER (DE);) 10 January 2002 (2002-01-10) cited in the application page 4, line 10 -page 5, line 5; figures ----	1-6
A	YURY G. GOGOTSI ET AL.: "Carbon coatings on silicon carbide by reaction with chlorine-containing gases" J. MATER. CHEM., vol. 7, no. 9, 1997, pages 1841-1848, XP002257738 cited in the application "Materials and experimental procedure" und Abbildung 1. ----	7-12
		-/-

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/EP 03/08177

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	EP 1 188 942 A (WACKER CHEMIE GMBH) 20 March 2002 (2002-03-20) cited in the application examples -----	7-12

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP 03/08177

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)		Publication date
JP 63053316	A	07-03-1988	NONE		
JP 59208219	A	26-11-1984	NONE		
JP 62288721	A	15-12-1987	NONE		
WO 0116054	A	08-03-2001	US 6579833 B1 AU 1327101 A EP 1228020 A2 WO 0116054 A2 US 2001047980 A1		17-06-2003 26-03-2001 07-08-2002 08-03-2001 06-12-2001
WO 0202956	A	10-01-2002	DE 10032044 A1 AU 7637701 A WO 0202956 A1		17-01-2002 14-01-2002 10-01-2002
EP 1188942	A	20-03-2002	DE 10045339 A1 CA 2357208 A1 DE 50100022 D1 EP 1188942 A1 JP 2002114585 A US 2002074744 A1		04-04-2002 14-03-2002 10-10-2002 20-03-2002 16-04-2002 20-06-2002

INTERNATIONA[RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen
PCT/EP 03/08177

A. Klassifizierung des Anmeldungsgegenstandes
IPK 7 F16C33/24 F16C33/04 C04B35/56 C04B35/565

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
IPK 7 F16C C04B

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ, INSPEC, COMPENDEX, CHEM ABS Data

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	QUICK, NATHANIEL R.: "Laser Synthesis of Conductive Phases in Silicon Carbide Thin Film and Bulk Substrates" PROCEEDINGS OF THE INTERNATIONAL CONFERENCE ON LASERS, Bd. D, 1994, Seiten 696-702, XP001155543 ganzes Dokument, insbesondere "experimental procedures" und Abbildung 2 --- -/-	1-12

Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

Siehe Anhang Patentfamilie

- * Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :
- *A* Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist
- *E* älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem Internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist
- *L* Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchebericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)
- *O* Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht
- *P* Veröffentlichung, die vor dem Internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist
- *T* Spätere Veröffentlichung, die nach dem Internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist
- *X* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden
- *Y* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann nahelegend ist
- *&* Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der Internationalen Recherche Absendedatum des Internationalen Rechercheberichts

14. Oktober 2003

05/11/2003

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Munro, B

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen
PCT/EP 03/08177

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	QUICK, NATHANIEL R. : "Laser synthesis of conductive phases in silicon carbide and aluminum nitride" NOVEL TECHNIQUES IN SYNTHESIS AND PROCESSING OF ADVANCED MATERIALS, PROCEEDINGS OF A SYMPOSIUM , 1995, Seiten 419-432, XP009018887 ganzes Dokument, insbesondere "experimental procedures" und Abbildungen 2, 3 und 7 ---	1-12
X	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 012, no. 272 (M-724), 28. Juli 1988 (1988-07-28) -& JP 63 053316 A (IBIDEN CO LTD), 7. März 1988 (1988-03-07) Zusammenfassung; Abbildungen	1-6
X	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 009, no. 077 (M-369), 6. April 1985 (1985-04-06) -& JP 59 208219 A (TOUSHIBA ENGINEERING KK), 26. November 1984 (1984-11-26) Zusammenfassung; Abbildung 1	1-6
X	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 012, no. 179 (M-701), 26. Mai 1988 (1988-05-26) -& JP 62 288721 A (BROTHER IND LTD), 15. Dezember 1987 (1987-12-15) Zusammenfassung; Abbildungen	1-6
Y	WO 01 16054 A (UNIV ILLINOIS) 8. März 2001 (2001-03-08) in der Anmeldung erwähnt Seite 45, Zeile 9 – Zeile 23	1-6
Y	WO 02 02956 A (BLEISTAHL PROD GMBH & CO KG ;DALAL KIRIT (DE); SPANG WALTER (DE);) 10. Januar 2002 (2002-01-10) in der Anmeldung erwähnt Seite 4, Zeile 10 -Seite 5, Zeile 5; Abbildungen	1-6
A	YURY G. GOGOTSI ET AL.: "Carbon coatings on silicon carbide by reaction with chlorine-containing gases" J. MATER. CHEM., Bd. 7, Nr. 9, 1997, Seiten 1841-1848, XP002257738 in der Anmeldung erwähnt "Materials and experimental procedure" und Abbildung 1. ---	7-12
		-/-

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen
PCT/EP 03/08177

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	EP 1 188 942 A (WACKER CHEMIE GMBH) 20. März 2002 (2002-03-20) in der Anmeldung erwähnt Beispiele -----	7-12

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationale Aktenzeichen

PCT/EP 03/08177

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie		Datum der Veröffentlichung
JP 63053316	A	07-03-1988	KEINE		
JP 59208219	A	26-11-1984	KEINE		
JP 62288721	A	15-12-1987	KEINE		
WO 0116054	A	08-03-2001	US AU EP WO US	6579833 B1 1327101 A 1228020 A2 0116054 A2 2001047980 A1	17-06-2003 26-03-2001 07-08-2002 08-03-2001 06-12-2001
WO 0202956	A	10-01-2002	DE AU WO	10032044 A1 7637701 A 0202956 A1	17-01-2002 14-01-2002 10-01-2002
EP 1188942	A	20-03-2002	DE CA DE EP JP US	10045339 A1 2357208 A1 50100022 D1 1188942 A1 2002114585 A 2002074744 A1	04-04-2002 14-03-2002 10-10-2002 20-03-2002 16-04-2002 20-06-2002